

Japanese Patent Application Laid-Open No. 14775/1973

(JP-48-14775A)

Claims

5 1. A process for co-crosslinking at least two
water-soluble polymers selected from the group consisting
of nonionic, cationic, and anionic polymers, which comprises
(a) a step for preparing a water solution containing at
least two of the water-soluble polymers, (b) a step for
10 adjusting a pH value of the solution to a range of about
2 to about 11, (c) a step for forming a homogeneous or
heterogeneous microphase system by mixing the solution
closely, and (d) before substantial phase separation,
exposing the solution to ionization radiation for a period
15 of a formation of a gel-like substance.

 2. A absorbent product produced by
 preparing a water solution containing a poly(ethylene
oxide) and at least one another water-soluble polymer
selected from (a) a group consisting of a starch, a
20 hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, a
hydroxymethyl cellulose, a hydroxypropyl cellulose, a
poly(vinyl alcohol), a polyvinylpyrrolidone, a
polyacrylamide, a poly(4-vinyl-n-butylpyridinium bromide),
a poly(vinyl methyl ether), a vinyl methyl ether/maleic
25 anhydride copolymer, and a gelatin or (b) a group consisting
of a polyacrylic acid, an ammonium polyacrylate, and an
ethylene/maleic anhydride copolymer,

adjusting a pH of the solution to a range of about 2 to about 11 for the polymer of the group (a) or to a range of more than 4.0 but less than 8.0 for the polymer of the group (b),

5 forming a homogeneous or heterogeneous microphase system by mixing the solution closely,

before substantial phase separation, exposing the solution to ionization radiation for a period of a formation of a gel-like substance, and

10 drying the resulting co-crosslinked product for removing at least some moisture.



(2477-0)

特許
(D) 後記号なし

優先権主張
1971年6月11日
米国出願第152370号
特許法第28条ただし書
の規定による特許出願
昭和47年6月9日

②特願昭47-56958 ①特開昭48-14775

④3 公開昭48.(1973) 2.24 (全9頁)

審査請求 無

特許庁長官

井土 殿

発明の名称

水溶性重合体の共交さ結合法
及びそれから得た生成物

①9 日本国特許庁

公開特許公報

特許請求の範囲に記載された発明の数 2

発明者

住所 米国ニュージャージー州モンタレー、
カーティス・テラス4

氏名 ペル・ダンナル・アザルソン (外1名)

特許出願人

住所 米国ニューヨーク州10017、ニューヨーク市
パーク・アベニュー270

名称 ユニオン・カーバイド・コーポレーション

代表者 エドワード・ジー・グリフ

国籍 米国

方式
審査

代理人

住所 東京都中央区日本橋江戸橋3-3
油脂工業会館3階(電話 273-6436番)

氏名 (6781) 弁理士 倉内基弘

庁内整理番号

6779 45
7160 45
6779 45
7188 45

⑤2 日本分類

2601A3
2601H11
2601B2
26(3)F1

明 細 書

1 発明の名称 水溶性重合体の共交さ結合法及び
それから得た生成物

2 特許請求の範囲

(1) 非イオン性、陽イオン性及び陰イオン性重合
体より成る群から選定される少なくとも2種の
水溶性重合体を共交さ結合させるに当り、(a)前記
水溶性重合体のうちの少なくとも2種の水溶液を
形成する工程、(b)前記溶液のpHを約2〜約11
の範囲内に調節する工程、(c)前記溶液を緊密に混
合させて均質又は不均質のミクロ相系を形成する
工程、及び(d)実質的な相分離の前に、前記溶液を
ゲル様物質を形成するのに時間イオン化放射に露
出させる工程より成る共交さ結合法。

(2) ポリ(エチレンオキシド)と、(a)澱粉、ヒ
ドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセ
ルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロ
キシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、

ニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポ
リ-4-ビニル-2-プロピルピリジニウムブロミ
ド、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエ
ーテル/マレイン酸無水物共重合体及びセラチン
より成る群又は(b)ポリアクリル酸、アンモニウム
ポリアクリレート及びエチレン/マレイン酸無水
物共重合体より成る群から選定される少なくとも
1種の他の水溶性重合体との水溶液を形成し、前
記溶液のpHを前記群(a)の重合体に対しては約2
〜約11の範囲内にそして前記群(b)の重合体に対
しては4.0より大きく且つ9.0より小さい範囲内
に調節し、前記溶液を緊密に混合させて均質又は
不均質ミクロ相系を形成し、実質的な相分離の前
に前記溶液をゲル様物質を形成する時間イオン化
放射に露出させ、しかる後かくして得られた共交
さ結合した生成物を乾燥させて水分の少なくとも
いくらかを除去することによつて製造した吸収剤
製品。

3 発明の詳細な説明



本発明は、水溶性重合体の共交さ結合法及びそれによつて得た生成物に関する。1つの観点から言えば、本発明は、ポリ(エチレンオキシド)及び少なくとも1種の他の水溶性重合体を共交さ結合する方法に関する。更にもう1つの観点から言えば、本発明は、ポリ(エチレンオキシド)と他の水溶性重合体との共交さ結合した重合体に関する。

文献には、ポリ(エチレンオキシド)の水溶液をイオン化放射への露出によつて交さ結合することができると報告されている。例えば、米国特許第3,264,202号では、エチレンオキシド重合体は、その重合体の溶液を放射に露出させて本質上水不溶性のゲル様物質にすることによつて交さ結合された。次いで、そのゲル様物質を乾燥させて本質上すべての水を除去することができる。交さ結合ポリ(エチレンオキシド)は、多量の流体を吸収できるその能力によつて、様々の用途に対して有用である。例えば、それは、米国特許第3,336,129号に開示される如く植物生長媒体

3

の不均質な水性系を共交さ結合する方法を提供することである。本発明の更に他の目的は、ポリ(エチレンオキシド)と水溶性重合体との均質な水溶液の共交さ結合法を提供することである。本発明の尚更に他の目的は、共交さ結合した水溶性重合体の不溶性親水性ゲルを提供することである。これらの目的及び他の目的は、ここに記載する教示にかんがみ当業者には容易に明らかになるであろう。

広い観点から言えば、本発明は、水溶性重合体の共交さ結合法及びそれから得た生成物に関する。本発明の方法は、非イオン性、陽イオン性及び陰イオン性重合体より成る群から選定される2種又はそれ以上の水溶性重合体を照射によるが如くして共交さ結合させることから成る。本発明の方法によつて交さ結合させることのできる例示的な重合体は、他にもあるが、ポリ(エチレンオキシド)並びに(a)澱粉、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリ

5



特開 昭48-14775 (2)

として、米国特許第3,419,006号に開示される如く火傷及び損傷用包帯として、又米国特許第3,545,230号に開示される如く冷却媒体として有用である。しかしながら、本発明以前には、ポリ(エチレンオキシド)とエチレンエーテル単位を有しない他の水溶性重合体との共交さ結合はまだ報告されていない。

ここに本発明において、ポリ(エチレンオキシド)と他の水性重合体との水性系を共交さ結合させて不溶性親水性ゲルにすることができることが分つた。更に詳しく言えば、2つ又はそれ以上の水性相が存在するところの不均一系を共交さ結合させて、個々の重合体の交さ結合用溶液によつて調製されるゲルとは異なる均一な外観及び性質を有するゲルにすることができることが分つた。

それ故に、本発明の目的は、水溶性重合体の共交さ結合法を提供することである。本発明の他の目的は、ポリ(エチレンオキシド)及び他の水溶性重合体を共交さ結合させる方法を提供することである。本発明の更に他の目的は、水溶性重合体

4

ビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリ-4-ビニル-コ-ブチルビリジニウムブロミド、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル/マレイン酸無水物共重合体及びゼラチンより成る群又は(b)ポリアクリル酸、アンモニウムポリアクリレート及びエチレン/マレイン酸無水物共重合体より成る群から選定されるものを包含する。本法は、

(a) 2種又はそれ以上の水溶性重合体の水溶液を形成する工程、

(b) 前記溶液のpHを上記(a)群の重合体では約2~約11の範囲内にそして上記(b)群の重合体に対しては4.0よりも大きく且つ9.0よりも小さい範囲内に調節する工程、

(c) 前記溶液を緊密に混合させて均質又は不均質のミクロ相系を形成する工程、及び

(d) 前記溶液をゲル様物質を形成する時間イオン化放射に露出させる工程、を包含する。

先に記載したように、本発明の共交さ結合した

6

生成物は、個々の重合体の溶液を交差結合させることによつて製造したゲルとは異なる均一な外觀及び性質を有する不溶性親水性ゲルである。例えば、本発明のゲルから製造したフィルムは、個々の重合体を交差結合させることによつて製造したフィルムと比較してたいていの場合中間的又はそれ以上の強度、安定性及び粘り強さを有することが認められた。

実施に当つて、本発明の共交差結合した不溶性親水性ゲルは、ポリ(エチレンオキシド)と他の水溶性重合体のうちの少なくとも1種との水性系を形成することによつて具合よく製造される。重合体の大部分は均質系を形成しないので、重合体は実質的な相分離が生じる前に共交差結合させなければならない。

ポリ(エチレンオキシド)及び上記(a)群の重合体を交差結合させるためには、pH は約2～約11の範囲内にあるべきであることが認められた。また、ポリ(エチレンオキシド)と上記(b)群の重合体との共交差結合に対しては、pH は4.0より

7

約60の範囲内となるような分子量、又は5重量%濃度で測定したときの約225センチポイズから1重量%濃度で測定したときの約12,000センチポイズ及びそれ以上の水性粘度(25℃)を通常有する。

水不溶性親水性の共交差結合した重合体は、上記水溶性重合体にその重合体を交差結合且つ不溶化させることによつて水不溶性親水性生成物にするのに十分なイオン化放射を施すことによつて製造される。本明細書で用語「イオン化放射」を用いるときは、それは、重合体分子又は溶媒(溶媒を用いる場合には)に電子励起及び(又は)イオン化を起こさせるに十分なエネルギーを有するがしかし成分原子の核に影響を及ぼすのに十分なエネルギーを有しないところの放射を意味する。好適なイオン化放射の具合よい源は、 Co^{60} 及び Cs^{137} の如き γ 線発生放射性同位元素、使用済み核燃料元素、慣用のX線機械によつて生じられるものの如きX線、及びバンダグラフ加速装置、線電子加速装置、共鳴トランスフォーマ等の如き手段に

9

大きく且つ9.0よりも小さくあるべきである。

重合体溶液を混合させて均質又は不均質ミクロ相を形成することは、様々の方法によつて達成できる。混合は、重合体が共交差結合する前に実質的な相分離が全く起らないのを確実にする程でなければならない。例えば、所望の結果を得るためには普通の実験室的攪拌器が好適であることが分つた。

ポリ(エチレンオキシド)対他の水溶性重合体を種々の割合で含有する溶液が成功下に共交差結合された。例えば、ポリ(エチレンオキシド)は、結合重合体の総重量を基にして1%程度の低さで又は99%程の高さで存在することができる。

実施に当つて、共交差結合前の水溶液は、結合重合体を約50重量%まで含有することができる。好ましくは、約1～約20%を含有する溶液が用いられる。

他の重合体と共交差結合される水溶性ポリ(エチレンオキシド)重合体は、重合体の還元粘度が約0.5～約7.5及びそれ以上、好ましくは約1～

8

よつて生じられる電子である。本発明で使用するのに好適なイオン化放射は、一般には約0.05 MeV～約20 MeVの範囲内のエネルギーレベルを有する。

非交差結合(水溶性)重合体の照射は、固体相又は溶液状態で実施することができる。固体重合体は空气中真空中又は種々のガス雰囲気下に照射できるが、しかし溶液状態での照射は水中、又は水と水混和性有機溶剤との混液中に溶解させた重合体で実施できる。固体重合体又は重合体溶液をイオン化放射と接触させるには慣用の方法を用いることができる。好適な方法は、当業者には周知である。

重合体に施さなければならないイオン化放射の量は、多数の変数に依存する。一般的には、照射を比較的低い速度で且つ遊離基スカベンジャの存在下に実施するときには、水不溶性親水性重合体を製造するのに比較的高い総線量が必要である。他方、照射を生成した遊離基の比較的長い存在を好む条件下に実施するときには、例えば照射を酸素の不在下又は酸素が急速に使い尽される溶液状

10



膜で高い線量をもつて実施するときには、水不溶性親水性重合体の形成は容易に起る。水不溶性親水性重合体を生成するのに好ましい方法は、約0.10 MeV～約2.0 MeVの範囲内のエネルギーレベルを有するイオン化放射を約0.05～1.0メガラドの総線量で用いながら、照射を水溶性重合体の水溶液中で実施することである。イオン化放射による共交差結合の外に、重合体を化学的方法によつても共交差結合させることができる。例えば、ジビニルベンゼンの如き多官能性試薬の存在下におけるアセチルパーオキシドの如きパーオキシドが成功下に使用された。

本明細書を通して用いる如き用語「不溶性」又は「不溶化する」は、交差結合度によつて可変量の部分が本質上水不溶性であるところの生成物の形成を意味するのに使用される。用語「共交差結合」は、同種又は異種の重合体鎖がその鎖に沿つて1つ又はそれ以上の箇所では共有結合によつて結合されているところの重合体混合物の不溶化を意味する。ある種の重合体は、実際にはそれ自身結合さ

11

するという不利益に悩まされている。過去において、吸収特性を向上させるのに用いられる普通の方法は、水透過性織物の層間に含有されたけば付木材パルプの如き適度な又は低い吸収能を有する安価な物質を添加することである。この製品は、多くの場合に流体用の吸収剤として満足であるけれども、かさばつて不快を与えるであろう。例えば、おむつは、身体からの液体の十分な吸収を確実にするために最小の厚さを有しなければならない。しかしながら、もし吸収材が容認するには低い吸収特性を有するならば、おむつは凝いもなくかさばつて身体に適当に一致しない。

その上、今日市場で入手可能な製品の重要な不利益の1つとしては、それらが比較的高い吸収能を有するけれども、吸収媒体にもし圧力を施すと吸収された液体の一部分を放離することができるということである。これは、液体が繊維構造体内に物理的に捕捉されておりそして吸収媒体及び液体を分離させるには比較的僅かな圧力でよいという事実によるものである。もちろん、これは、特

13



特開 昭48-14775 (4)

れないで交差結合重合体中に且つその間に捕捉された状態になる。この捕捉も亦、重合体の不溶性に寄与する。これらの重合体は、それらも親水性であるために水中においてそれらの重量の何倍も膨潤し且つそれを吸収することができる。

本発明の方法によつて製造される不溶性親水性共交差結合重合体又はゲルは、様々の分野において有用である。例えば、ゲルは多量の水性流体を含有し又は乾燥時にそれを吸収することができるので、それらは使い捨て吸収剤製品用の吸着媒体として、水保持剤の如き農業用途の吸着媒体等として有用である。また、それらは、おむつ用の吸収媒体として又は衛生ナプキン及びタンポンの如き月経用品として特に興味がある。

身体からの液体吸収用の使い捨て吸収剤製品が多年の間使用されてきたけれども、それらは使用者にとつて必ずしも完全には満足ではなかつた。文献には、多数の物質、構造上の変更及び吸収剤が報告されている。しかしながら、現在市販されている多くの製品は、貧弱又は劣等な吸収性を有

12

に月経用品では極めて望ましくないことである。

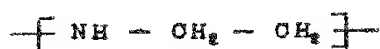
本発明の方法によつて製造される不溶性親水性重合体は、それらがその乾燥重量の25～1,000倍程度の極めて多量の水を吸収できる能力を有するので特に有用である。その上、多量の水を吸収できる能力を有する他に、それらは温度にかゝりなく水不溶性でありそして液体、溶液及び懸濁液を保持する。一般的に言つて、上記のゲルは、公知又は市場で入手可能な使い捨て製品の吸収能を向上させるのに有用である。例えば、ヒドロゲルは、米国特許第2,788,003号、同第2,860,637号、同第3,304,293号及び同第2,667,168号に開示される型のおむつに組込むことができる。同様に、それらは、米国特許第3,121,427号、同第3,070,095号等に記載される型のタンポン又は衛生ナプキンに組込むことができる。また、そのゲルは、例えばセルロース類似基質中に分散され且つそれに結合された粉末として又は支持構造体の層間にサンドウィッチされたヒドロゲルのフィルムとして様々の方

14

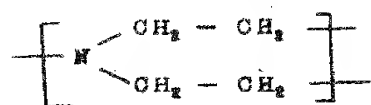
法で用いることができる。幾つかの公知法のどれかを用いてもフィルム又は粉末ヒドロゲルを基質に固着させることができる。

一般的に言つて、親水性重合体の使用量は、特定の吸収剤製品及びその意図する用途に左右される。実施に当つて、吸収製品の総重量を基にして約2～約98重量%の親水性重合体を含有する使い捨て吸収製品を製造することができることが認められた。

ある場合には、本発明の方法によつて製造された共交さ結合生成物を安定化するのが望ましい。ポリ(エチレンイミン)が優秀な安定化剤であることが認められた。これらはエチレンイミンから製造される重合体であつて、多割合の次の反復単位：



及び少割合の次の反復単位：



を含有する。

15

つて商品名「ポリオックス(POLYOX)」の下に製造販売されている10⁵以上の分子量を有する市販の凝固剤等級の樹脂を用いることによつてポリ(エチレンオキシド)の原料溶液を調製した。この樹脂を水中で攪拌しながら溶解させて4%の濃度にし、次いで生成した高粘度溶液を高速度混合装置で560,000センチポイズの粘度までせん断した。

また、市販等級の樹脂(ユニオン・カーバイド・コーポレーションからの商品名「セルロサイズ(Cellulose) QP 100-M」)を用いることによつてヒドロキシエチルセルロースの原料溶液を調製した。均質ブレンドが得られるまで、適当な容量を攪拌下に単に添加することによつて異なる重量比(ポリエチレンオキシド対ヒドロキシエチルセルロース)の混合物を調製した。

10ccの各重量比の混合物の少なくとも5部分を標準プラスチックベトリ皿に入れ、そして1 MeVのエネルギーを有するバンデグラフ加速装置を用いて各皿に0.2、0.4、0.6、0.8及び

17

実施に当つて、約10,000～約100,000の分子量を有するポリ(エチレンイミン)重合体が本発明で用いるのに理想的に適合する。特に好ましいものは、約20,000～約80,000の分子量を有するポリ(エチレンイミン)である。これらの重合体は、文献において周知の方法によつて製造されそして市場で入手可能である。

実施に当つて、ポリ(エチレンイミン)安定化剤は、安定化的量で用いられる。用語「安定化的量」を本明細書及び特許請求の範囲で用いるときは、それは、重合体と混合したときに劣化速度を非安定化重合体のそれよりも低下させるようなポリ(エチレンイミン)の量を意味する。固体重合体を基にして約0.01重量%程が劣化に対して重合体を効果的に安定化させそして約0.2～約3.0重量%が好ましいことが認められた。しかしながら、所望ならば、50重量%程のポリ(エチレンイミン)濃度を用いることができる。

例 1

ユニオン・カーバイド・コーポレーションによ

16

10メガラドの異なる総線量の照射を施した。各照射ずみの混合物を周囲室温及び湿度条件で一晩乾燥させた。得られた乾燥フィルムを、次の願様で不溶化分%及び塩水吸収能について分析した。

不溶分%：約0.2gの乾燥重合体を正確に秤量し、そして200ccの10%水/メタノール混液を収容するびんに入れた。次いで、このびんをロールミル上に一定の攪拌下に約16～20時間置いた後、膨潤ゲルを乾燥炉に入れた。乾燥固体を計量し、そして不溶化ゲル%を次の等式に従つて計算した。

$$\frac{\text{非抽出分重量}}{\text{元の試料重量}} \times 100 = \text{不溶性ゲル\%}$$

これとは逆に、抽出分又は可溶分%は次の如くして計算した。

$$\frac{100 - \text{非抽出分重量}}{\text{元の試料重量}} \times 100 = \text{可溶分\%}$$

共交さ結合した乾燥重合体が前記のメタノール/水抽出混液中に可溶性でない場合には、同じ操作を用いる代りに純水を用いた。

18



乾燥固体の約2gを正確に秤量し、200mlの塩水(0.3N-NaCl)を収容するびんに前記乾燥固体を入れ、そしてそれをロールミル上に一定の撈拌下に約16~20時間置いた後、膨潤ゲルを計量し、そしてゲルから過剰の水を薄葉紙で吸収した。吸収能は、次の如くして計算された。

$$\frac{\text{膨潤ゲルの重量}}{\text{元の試料重量}} = \text{流体吸収能}$$

同じ態様で、多数の他の系の吸収能を測定し、そしてその値を以下の第1表及び第2表に記載する。

第 1 表

共交さ結合ポリ(エチレンオキシド)及び他の水溶性重合体の性質

水溶性重合体	メガラド単位 の線量	ポリ(エチレンオキシド)対他の重合体の重量比									
		9:1		3:1		1:1		1:3		1:9	
		%ゲル	吸収能	%ゲル	吸収能	%ゲル	吸収能	%ゲル	吸収能	%ゲル	吸収能
実験室的澱粉	.8	85	30	83	27	72	23	47	21	25	5
	.6	79	38	82	27	73	29	48	22	12	14
	.4	78	43	77	39	58	27	49	23	13	12
	.2	55	72	56	60	51	46	39	28	15	14
澱粉	.8	86	32	86	27	78	23	67	37	33	128
	.6	86	34	82	33	74	24	64	53	31	80
	.4	79	45	76	41	70	38	60	70	10	30
	.2	60	94	53	69	53	66				
ヒドロキシエチルセル ロース (QP 30,000)	.8	89	29			83	20	83	22	82	19
	.6	86	39			80	24			77	24
	.4	80	52			78	35	75	34	69	30
	.2	66	100			64	66	55	78	48	69
ヒドロキシエチルセル ロース (QP 100-M)	.8	90	29	88	27	89	21	83	21	86	16
	.6	84	42	85	36	86	28			80	23
	.4	81	54	81	45	83	40			78	28
	.2	68	92	41	28	67	67	66	69	62	57
カルボキシメチルセル ロース	.8	86	32	82	32	80	32	66	29		
	.6	87	37	80	40	64	37	65	38	46	54
	.4	76	52	72	48	63	49	58	57	45	69
	.2	59	85	56	77	46	83	41	89	18	93
エチレン/マレイン酸 無水物共重合体	1.0	95	22	90	19	89	11	99	25	81	37
	.8	90	25	88	20	84	11	95	37	61	50
	.6	92	38	91	29	70	15	64	41	53	43
	.4	92	62	78	59	25	35	53	49		
アンモニウムポリアクリ レート	.8	85	24	86	22	90	22	88	29	77	46
	.6	80	29	76	28	83	29	82	30	69	57
	.4	74	32	74	34	85	33	76	47	68	58
	.2	48	50	55	62	51	64	35	76	44	84
ポリアクリルアミド	.8			86	28						
	.6			81	44						
	.4			74	50						
	.2			44	82						

共交さ結合ポリ(エチレンオキシド)及び他の水溶性重合体の性質

水溶性重合体	メガラド単位 の線量	ポリ(エチレンオキシド)対他の重合体の重量比							
		9 : 1		6 : 1		4 : 1		2 : 1	
		%ゲル	吸収能	%ゲル	吸収能	%ゲル	吸収能	%ゲル	吸収能
エチレン/マレイン酸無水物 共重合体(5%水溶液, pH 4.5)	.2	22	90	63	80				
	.4	60	66	58	71	42	64	63	91
	.6			69	46	72	51	65	69
	.8	80	27	75	40	77	42	76	49
エチレン/マレイン酸無水物 共重合体(10%水溶液, pH 4.5)	.2			45	122	16	264		
	.4	41	76	53	70	51	80	58	136
	.6	67	54	68	48	71	64	66	82
	.8	71	42	80	41	77	50	74	61
ポリビニルメチルエーテル (10%水溶液)	.2								
	.4	48	67	28	70	47	81	40	59
	.6	57	49	53	67	58	51	62	45
	.8	62	42	87	58	64	42	65	44

例 2

次の実施例は単に例示的なものである。

例 2

適当量の凝固剤等級のポリ(エチレンオキシド)〔ユニオン・カーバイド・コーポレーションの商品名「ポリオックス」の下に販売されている〕を水中に攪拌下に溶解させ、次いで得られた溶液を約500,000センチポイズの粘度までせん断することによつてポリ(エチレンオキシド)の4%原料溶液を調製した。

適当量の重合体を攪拌下に水中に溶解させることによつてポリ-4-ビニル- α -ブチルピリジニウムブロミドの2%原料溶液を調製した。前記重合体は、公知の合成方法に従つてポリ-4-ビニルピリジンをエタノール中で過剰の α -ブチルブロミドと反応させることから得られた。20gの4%ポリ(エチレンオキシド)溶液を11gの2%ポリ-4-ビニル- α -ブチルピリジニウムブロミド溶液と混合して、15:1(ポリエチレンオキシド:ポリ-4-ビニル- α -ブチルピリジニウムブロミド)の単量体モル比を有する混合物



を得た。4.9のpHを有するこの混合物3gをプラスチックペトリ皿に入れ、そしてそれに1MeVのバンデグラフ加速装置で0.7メガラドの総線量の照射を施した。得られたゲルを皿からビーカーに移し、そしてそれを過剰の水で24時間平衡させた。その後、ゲルを秤量し、そしてその吸収能を次の等式に従つて計算した。

$$\frac{\text{膨潤ゲルの重量}}{\text{溶液3g中の固形分含量}} = \text{吸収能}$$

他の場合には、溶液混合物のpHを(a)0.1N-HClの添加によつてpH3にそして(b)0.1N-NaOHの添加によつてpH7に調節した。各pH調節した溶液混合物3gに、1MeVバンデグラフ加速装置で0.7メガラドの総線量の照射を施した。得られたゲルを過剰の水と共にビーカーに入れ、そしてそれを24時間平衡させた後、ゲルを秤量し、そして吸収能を上記の如くして計算した。同じ手順で、多数の他の系の吸収能を測定したので、その値を以下の第3表に記載する。ポリ(エチレンオキシド)で共交さ結合した水溶性重合体は最初の欄に記載されている。

第 3 表

水中で24時間後のゲル容量、
 $\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g 固体}}$ 組成物
メガラド
重量比
pH

PEO-ポリエチレン イミン (I)	.7	15:1	8.4	91
			3.5	88
	.7	20:1	8.4	77
			3.7	89
	.7	40:1	8.2	67
			4.6	87
PEO-ポリ-4-ビニル- n-ブチルビリジニウ ムブロミド	.7	15:1	3.0	130
			4.9	960
			7.0	638
	.7	20:1	3.0	130
			7.0	890
	.7	40:1	3.0	100
			4.3	235
			7.0	410
	1.0	20:1	5.5	469
			10.0	416
	1.0	40:1	6.1	166
			10.4	158
PEO-ポリビニルアルコール -ポリ-4-ビニル- n-ブチルビリジニウ ムブロミド	1.0	20:20:1	5.5	365
PEO-ポリビニルアルコール -ポリエチレンイミン	1.0	20:20:1	7.4	60
PEO-ポリビニルアルコール -ポリエチレンイミン	2.0	20:1	7.4	44
	2.0	40:1	3.3	57
			7.1	46
			3.0	53
PEO-ポリビニルアルコール -ポリ-4-ビニル- n-ブチルビリジニウ ムブロミド	2.0	20:1	5.4	592
			10.6	324
	2.0	40:1	5.4	330
			8.9	258

(I) PEOはポリ(エチレンオキシド)を表わす

例 3

ユニオン・カーバイド・コーポレーションによつて商品名「ポリオックス」凝固剤樹脂の下に販売されている1 μ 以上の分子量を有する市販等級の樹脂を用いることによつてポリ(エチレンオキシド)の原料溶液を調製した。この樹脂を攪拌によつて水中に溶解させて約10%の濃度とし、次いで得られた高粘度溶液を高速度混合装置で約1,000,000センチポイズの粘度にせん断した。

アンモニウムポリアクリレート樹脂(ビー・エフ・グッドリッチ・ケミカル・カンパニーからの市販等級の「W 8 B 5 1」)を水中に攪拌させながら約10%の濃度まで溶解させることによつてアンモニウムポリアクリレートの原料溶液を調製した。4:1及び8:1の重量比(ポリエチレンオキシド:アンモニウムポリアクリレート)の前記2つの樹脂の混合物を調製した。これは、各溶液の適当容量を均質ブレンドが得られるまで攪拌下に添加することによつて調製された。

各重量比の混合物をポリエチレンフィルムの膜

面に散布し、そして溶液混合物の厚さをドクターブレードで約10~12ミルの湿潤厚さ(これは約1ミル厚の乾燥フィルムを与える)に調節した。溶液混合物を、1.5 MeVのエネルギーを有するバンデグラーフ加速装置の下を通し、そしてそれに0.4、0.5及び0.6メガラドの総線量の照射を施した。各照射済み混合物を周囲室温及び湿度条件で一夜乾燥させた。得られた各フィルムを例2に略述した如くして不可化ゲル分及び塩水吸収能について分析した。

同じ態様で、pH 4.5に調節したポリ(ビニルアクリル酸)及びポリ-4-ビニル-n-ブチルビリジニウムブロミドとのポリ(エチレンオキシド)混合物から照射済みフィルムを製造した。結果を以下の第4表に記載する。

共交さ結合したポリ(エチレンオキシド)及び他の水溶性重合体の性質

水溶性重合体	メガラド単位 の線量	ポリ(エチレンオキシド)対他の重合体の重量比			
		4 : 1		8 : 1	
		%ゲル	吸収能	%ゲル	吸収能
アンモニウムポリアクリ レート (pH 約 7)	.4	73.4	59	66.4	59
	.5	77.2	47	72.6	49
	.6	78.3	42	78.3	41
ポリ(ビニルアクリル酸) (pH 約 4.5)	.4	82.1	37	80.6	47
	.5	84.0	35	81.4	38
	.6	82.5	31	83.3	36
ポリ-4-ビニル-N- ブチルピリジニウムプロ キド	.4	65.3	54	68.2	45
	.5	68.0	40	69.6	41
	.6	70.4	39	70.0	35

本発明を上記の実施例によつて例示したけれども、本発明はそこで用いた物質に限定されるものではなく上記の如き一般的範囲を包含するものと解釈すべきである。

本発明の種々の変更修正及び具体例が本発明の精神及び範囲から逸脱することなしに可能である。

添附書類の目録

- | | |
|--------------------|-------|
| (1) 明細書 | 1 通 |
| (2) 図面 | 1 通 |
| (3) 委任状及びその訳文 | 各 1 通 |
| (4) 優先権主張証明書及びその訳文 | 各 1 通 |

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

代理人の氏名 倉内基弘

発明者

住所 米国ニューヨーク州ウォーウィック、
アール・デー2、ボックス34

氏名 ポール・エイ・キング